

明 細 書

酸窒化物蛍光体と発光器具

技術分野

本発明は、一般式 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ で示される結晶相あるいは $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ (ただし、 $0 < x \leq 4$) で示される結晶相を主体とするシリコン酸窒化物蛍光体に関する。

背景技術

蛍光体は、蛍光表示管 (VFD)、フィールドエミッションディスプレイ (FED)、プラズマディスプレイパネル (PDP)、陰極線管 (CRT)、白色発光ダイオード (LED) などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要がある。蛍光体は真空紫外線、紫外線、電子線、青色光などの高いエネルギーを有した励起源により励起されて、可視光線を発する。従って、蛍光体は前記のような励起源に曝される結果、蛍光体の輝度が低下するという問題があり、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍光体より輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体が提案されている。

このサイアロン蛍光体の製造方法としては、例えば、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、窒化アルミニウム (AlN)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を所定のモル比となるように混合し、1気圧 (0.1 MPa) の窒素中において 1700°C の温度で1時間保持してホットプレス法により焼成して製造することがこの出願前に提案されている (例えば、特許文献1参照)。この手法で得られるEuイオンを付活した α サイアロンは、450から500nmの青色光で励起されて550から600nmの黄色の光を発する蛍光体となることが報告されている。しかしながら、紫外LEDを励起源とする白色LEDやプラズマディスプレイなどの用途には、黄色だけでなく420nmから470nmの青色や500nmから550nmの緑色に発光する蛍光体も求められていた。

特許文献1； 特開2002-363554号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、従来の希土類付活サイアロン蛍光体より多彩な波長の発光特性を有する酸窒化物蛍光体を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明者らにおいては、かかる状況の下で、光学活性元素 (M)、La、Si、Al、N、Oの元素 (ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素) を含有する蛍光体について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成領域範囲および結晶相を有するものは、450nm前後の青色および540前後の緑色の発光を有する蛍光体となることを見出した。すなわち、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶相あるいは $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ (ただし、 $0 < x \leq 4$) 結晶相中に、M (ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素) を発光中心として添加した結晶は青や緑の発光を有する蛍光体となることを見出したものである。

$\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶相は、 $\text{La}_2\text{O}_3-2\text{Si}_3\text{N}_4$ 組成に近い組成物を高温に焼成すると生成する結晶であり、M. Mitomoらによって合成およびX線回折による結晶の指数付けがなされており、その詳細は、この出願前すでに学術文献等に詳しく報告されている (非特許文献1参照)。

その後、この結晶の正確な組成が $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ であることがR. K. Harrisらによって提案されており、この出願前に係る学術文献 (非特許文献2参照) においてその詳細が詳しく報告されている (非特許文献2参照)。

また、 $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶相は、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶にAlとOを含有した固溶体であり、Jekabs Grinsらによって合成および構造解析がなされており、これについてもその詳細は、この出願前の学術文献 (非特許文献3参照) 等に詳しく報告されている。

非特許文献1 ; M. Mitomo ほか3名 “Journal of Materials Science” 1982年、17巻、2359から2364ページ

非特許文献2 ; R. K. Harris ほか2名 “Chemical Materials” 1992年、4巻、260から267ページ

非特許文献3 ; Jekabs Grins ほか3名 “Journal of Materials Chemistry” 2001年、11巻、2358～2362ページ

何れにしても、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶や $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶相自体は、窒化ケイ素の焼結研究過程において確認された経緯からも、耐熱特性についての研究報告が主で、蛍光体として使用することについてはこれまで検討されたことはなかった。 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶や $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶相が、

紫外線、可視光および電子線で励起され高い輝度の赤色発光を有する蛍光体として使用し得ることについては、本発明者が初めて見いだしたものである。

そして、この知見をさらに発展させた結果、以下(1)～(13)に記載する構成を講ずることによって特定波長領域で輝度特性に優れた特有益な発光現象があることを知見したものである。

本発明は、前記した知見に基づく一連の研究の結果なされたものであって、これによって高輝度発光する酸窒化物蛍光体およびそれを用いた発光器具を提供することに成功したものである。すなわち、その構成は、以下のとおりである。

(1) 一般式 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ で示される結晶相を主成分として含有し、これに光学活性元素(M)が発光中心成分として含有していることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

(2) 該光学活性元素(M)が、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素から成ることを特徴とした、前記(1)項に記載の酸窒化物蛍光体。

(3) 一般式 $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ （ただし、 $0 < x \leq 4$ ）で示される結晶相を主成分として含有し、これに光学活性元素(M)が発光中心成分として含有していることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

(4) 該光学活性元素(M)がMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素から成ることを特徴とした、前記(3)項に記載の酸窒化物蛍光体。

(5) x を $0 < x \leq 2$ の範囲に設定したことを特徴とする前記(4)項に記載の酸窒化物蛍光体。

(6) 該光学活性元素(M)として少なくともCeを含有することを特徴とする前記(1)項ないし(5)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(7) 少なくともTbを含有することを特徴とする前記(1)項ないし(6)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(8) 光学活性元素(M)、La、Si、Al、N、Oからなる元素（ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素）を含有し、組成式 $\text{M}_a\text{La}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{N}_e\text{O}_f$ （式中、 $a + b = 3$ とする）で示され、

- $0.00001 \leq a \leq 2.5 \dots\dots\dots (i)$
 $4 \leq c \leq 10 \dots\dots\dots (ii)$
 $0 \leq d \leq 4 \dots\dots\dots (iii)$
 $7 \leq e \leq 14 \dots\dots\dots (iv)$
 $2 \leq f \leq 8 \dots\dots\dots (v)$

以上の条件を全て満たす組成であることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

(9) dの値を、 $d=0$ に設定したことを特徴とする前記(8)項に記載の酸窒化物蛍光体。

(10) c、e、fの値をそれぞれ $c=8$ 、 $e=11$ かつ $f=4$ に設定したことを特徴とする前記(8)項ないし(9)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(11) M成分としてCeを選定したことを特徴とする前記(8)項ないし(10)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(12) 該光学活性元素(M)としてTbを選定したことを特徴とする前記(8)項ないし(10)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(13) $La_3Si_8N_{11}O_4$ 結晶相あるいは $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ (ただし、 $0 < x \leq 4$)結晶相と他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成され、 $La_3Si_8N_{11}O_4$ 結晶相あるいは $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ 結晶相の含有量が50質量%以上であることを特徴とする前記(1)項ないし(12)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(14) 発光光源と蛍光体から構成される照明器具において、少なくとも前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の蛍光体を用いることを特徴とする照明器具。

(15) 該発光光源が330～420nmの波長の光を発するLEDであることを特徴とする前記(14)項に記載の照明器具。

(16) 該発光光源が330～420nmの波長の光を発するLEDであり、前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の蛍光体と、330～420nmの励起光により520nm以上570nm以下の波長の光を発する緑色蛍光体と、330～420nmの励起光により570nm以上700nm以下の光を発する赤色蛍光体とを用いることにより、赤、緑、青色の光を混ぜて白色光を発することを特徴とする前記(14)項または(15)項のいずれか1項に記載の照明器具。

(17) 該発光光源が330～420nmの波長の光を発するLEDであり、前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の蛍光体と、330～420nmの励起光により550nm以上600nm以下の波長の光を発する黄色蛍光体とを用いることにより、黄色と青色の光を混ぜて白色光を発することを特徴とする前記(14)項または(15)項のいずれか1項に記載の照明器具。

(18) 該緑色蛍光体がEuを固溶させたβ-サイアロンであることを特徴とする前記(16)項に記載の照明器具。

(19) 該赤色蛍光体がEuを固溶させたCaAlSiN₃であることを特徴とする前記(16)項に記載の照明器具。

(20) 該黄色蛍光体がEuを固溶させたCa-αサイアロンであることを特徴とする前記(17)項に記載の照明器具。

(21) 励起源と蛍光体から構成される画像表示装置において、少なくとも前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の蛍光体を用いることを特徴とする画像表示装置。

(22) 画像表示装置が、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)のいずれかであることを特徴とする前記(21)項に記載の画像表示装置。

発明の効果

本発明によって提供される前記特有な構成が講じられてなる酸窒化物蛍光体は、基本となる結晶と光学活性元素Mとから構成されているが、Mを含まない、単に基本となる結晶(母体結晶と呼ぶ)だけでは、発光することはない。La₃Si₈N₁₁O₄あるいはLa₃Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}(ただし、0<x≤4)で示される基本結晶相中に、光学活性成分(M)が該結晶の一部成分と置換して固溶した構造、あるいは該結晶空間内に侵入して固溶した構造のいずれかの状態となったときに蛍光を発する特性が顕出するものである。ここに、その基本となる結晶(母体結晶)は、(i)励起光を吸収してMに対してエネルギーを伝達し、(ii)Mの周りの電子状態を変化させて発光色や発光強度に影響を与えるものである。蛍光体は、この両者が協同して発光するもので、その発光特性は、母体結晶と付活元素との組み合わせによって決定され、支配される。本発明の蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体より高い輝度を示し、励起源に曝された場合の材料劣化や、蛍光体の輝度の低下が少ないという特性があり、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどにおいて好適であり、この種分野における材料設計において、新規

性のある有用な材料を提供したもので、その意義は大きいし、産業の発展に大いに寄与するものと期待される。

図面の簡単な説明

- 図1； 本発明（実施例1）の酸窒化物の励起・発光スペクトル
 図2； 本発明（実施例2）の酸窒化物の励起・発光スペクトル
 図3； 本発明による照明器具（LED照明器具）の概略図。
 図4； 本発明による画像表示装置（プラズマディスプレイパネル）の概略図。

符号の説明

1. 本発明の赤色蛍光体（実施例1）と黄色蛍光体との混合物、または本発明の赤色蛍光体（実施例1）と青色蛍光体と緑色蛍光体との混合物。
2. LEDチップ。
- 3、4. 導電性端子。
5. ワイヤーボンド。
6. 樹脂層。
7. 容器。
8. 本発明の青色蛍光体（実施例1）。
9. 緑色蛍光体。
10. 赤色蛍光体。
- 11、12、13. 紫外線発光セル。
- 14、15、16、17. 電極。
- 18、19. 誘電体層。
20. 保護層。
- 21、22. ガラス基板。

発明を実施するための最良の形態

本発明の蛍光体は、一般式 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ あるいは $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ （ただし、 $0 < x \leq 4$ ）で示される結晶相、あるいはこれらの結晶相の固溶体を主成分として含んでなるものである。本発明では、蛍光発光の点からは、その酸窒化物蛍光体の構成成分たる $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相は、高純度で極力多く含むこと、できれば単相から構成されていることが望ましいが、特性が低下しない範囲内で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。

この場合、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の含有量が50質量%以上であることが高い輝度を得るために望ましい。本発明において主成分とする範囲は、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の含有量が少なくとも50質量%以上である。さらに、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶と同一の結晶構造を持つ固溶体を主成分としてもよい。固溶体としては、Laの一部をMn、

Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどの金属で置き換えたもの、Siの一部をAlなどで置き換えたもの、Nの一部を酸素で置き換えたものなどを挙げることができる。 $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相はSiの一部をAlにNの一部をOに置き換えたものである。固溶量を示すパラメータであるx値は、 $0 < x \leq 4$ で安定な $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相が生成し、特に $0 < x \leq 2$ において高い輝度を持つ蛍光体を得られる。さらに、これらの元素の置換は1種だけでなく2種以上の元素を同時に置換したものも含まれる。

$\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相を母体結晶とし、M元素（ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素）を $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 母体に固溶させることによって、これらの元素が発光中心として働き、蛍光特性を発現する。Mの元素の内特にCeは青色、Tbは緑色の発光特性に優れる。

本発明では $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の結晶あるいはその固溶体であれば組成の種類を特に規定しないが、次の組成で $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の含有割合が高く、輝度が高い蛍光体を得られる。

M、La、Si、Al、N、Oの元素（ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素）を含有し、その組成は組成式 $\text{M}_a\text{La}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{N}_e\text{O}_f$ （式中、 $a + b = 3$ とする）で示される。組成式とはその物質を構成する原子数の比であり、a、b、c、d、e、fに任意の数をかけた物も同一の組成である。従って、本発明では $a + b = 3$ となるようにa、b、c、d、e、fを計算し直したものに対して以下の条件を決める。

本発明では、a、c、d、e、fの値は、

- $0.00001 \leq a \leq 2.5 \dots\dots\dots (i)$
- $4 \leq c \leq 10 \dots\dots\dots (ii)$
- $0 \leq d \leq 4 \dots\dots\dots (iii)$
- $7 \leq e \leq 14 \dots\dots\dots (iv)$
- $2 \leq f \leq 8 \dots\dots\dots (v)$

の条件を全て満たす値から選ばれる。

ここに、aは発光中心となる元素の添加量、c、d、e、fは、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 組成からのずれを表している。

a は発光中心となる元素Mの添加量を表し、蛍光体中のMと (M+L a) の原子数の比 $M / (M + L a)$ に3をかけた数値が0.00001以上2.5以下となるようにするのがよい。 $3 \times M / (M + L a)$ 値が0.00001より小さいと発光中心となるMの数が少ないため発光輝度が低下する。 $3 \times M / (M + L a)$ 比が2.5より大きいとMイオン間の干渉により濃度消光を起こして輝度が低下する。

c 値はSiの含有量であり、 $4 \leq c \leq 10$ で示される量である。 $La_3Si_8N_{11}O_4$ 結晶の場合好ましくは $c = 8$ がよい。 $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ 結晶の場合は好ましくは $c = 8 - d$ の値がよい。c値がこの値の範囲外では安定な $La_3Si_8N_{11}O_4$ または $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ 結晶相が生成しないため発光強度が低下する。

d 値はAlの含有量であり、 $0 \leq d \leq 4$ で示される量である。 $La_3Si_8N_{11}O_4$ 結晶の場合好ましくは $d = 0$ がよい。 $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ 結晶の場合は好ましくは $0 < d \leq 2$ の値がよい。d値がこの値の範囲外では安定な $La_3Si_8N_{11}O_4$ または $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ が生成しないため発光強度が低下する。

e 値はNの含有量であり、 $7 \leq e \leq 14$ で示される量である。 $La_3Si_8N_{11}O_4$ 結晶の場合好ましくは $e = 11$ がよい。 $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ 結晶の場合は好ましくは $e = 11 - d$ の値がよい。e値がこの値の範囲外では安定な $La_3Si_8N_{11}O_4$ または $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ 相が生成しないため発光強度が低下する。

f 値はOの含有量であり、 $2 \leq f \leq 8$ で示される量である。 $La_3Si_8N_{11}O_4$ 結晶の場合好ましくは $f = 4$ がよい。 $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ 結晶の場合は好ましくは $f = 4 + d$ の値がよい。f値がこの値の範囲外では安定な $La_3Si_8N_{11}O_4$ または $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ 相が生成しないため発光強度が低下する。

本発明の蛍光体は、組成により励起スペクトルと蛍光スペクトルが異なり、これを適宜選択組み合わせることによって、さまざまな発光スペクトルを有してなるものに設定することができる。その態様は、用途に基づいて必要とされるスペクトルに設定すればよい。なかでも、 $La_3Si_8N_{11}O_4$ 相にEuを $0.0001 \leq 3 \times Ce / (Ce + La) \leq 2.5$ となる組成で添加したものは、450nm前後の青色領域で高い発光特性を示す。また、 $La_3Si_8N_{11}O_4$ 相にTbを $0.0001 \leq 3 \times Tb / (Tb + La) \leq 2.5$ となる組成で添加したものは、540nm前後の緑色領域で高い発光特性を示す。

本発明では、結晶相として $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の単相から構成されることが望ましいが、特性が低下しない範囲内で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。この場合、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の含有量が50質量%以上であることが高い輝度を得るために望ましい。本発明において主成分とする範囲は、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の含有量が少なくとも50質量%以上である。 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の含有量の割合はX線回折測定を行い、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相とそれ以外の結晶相のそれぞれの相の最強ピークの強さの比から求めることができる。

本発明の蛍光体を電子線で励起する用途に使用する場合は、他の結晶相あるいはアモルファス相として導電性を持つ無機物質を混合することにより蛍光体に導電性を付与することができる。導電性を持つ無機物質としては、Zn、Al、Ga、In、Snから選ばれる1種または2種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、または窒化物、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

本発明の製造方法により得られる酸窒化物蛍光体は、従来のサイアロンや酸酸窒化物蛍光体より高い波長での発光を示し、励起源に曝された場合の蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に有する酸窒化物蛍光体である。

本発明の照明器具は、少なくとも発光光源と本発明の蛍光体を用いて構成される。照明器具としては、LED照明器具、蛍光ランプなどがある。LED照明器具では、本発明の蛍光体を用いて、特開平5-152609、特開平7-99345、特許公報第2927279号などに記載されているような公知の方法により製造することができる。この場合、発光光源は100～500nmの波長の光を発するものが望ましく、中でも330～420nmの紫外（または紫）LED発光素子が好ましい。

これらの発光素子としては、GaNやInGaNなどの窒化物半導体からなるものがあり、組成を調整することにより、所定の波長の光を発する発光光源となり得る。

照明器具において本発明の蛍光体を単独で使用方法の他に、他の発光特性を持つ蛍光体と併用することによって、所望の色を発する照明器具を構成することができる。この一例として、330～420nmの紫外LEDあるいは紫LED発光素子とこの波長で励起され520nm以上570nm以下の波長の光を発する緑色蛍光体と、570nm以上700nm以下の光を発する赤色蛍光体と本発明の蛍光体の組み合わせがある。このような緑色蛍光体としてはBaMgAl

$_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn や β -サイアロン: Eu を、赤色蛍光体としては $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ や $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ を挙げることができる。なかでも、 β -サイアロン: Eu および $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ は、母体結晶が窒化物や酸窒化物であり、本発明の蛍光体と結晶の特性が似ている。このため、発光強度の温度変化特性が似ており、本発明の蛍光体と混合して用いる場合には好ましい。この構成では、LEDが発する紫外線が蛍光体に照射されると、赤、緑、青の3色の光が発せられ、これの混合により白色の照明器具となる。

別の手法として、330～420nmの紫外LEDあるいは紫LED発光素子とこの波長で励起されて550nm以上600nm以下の波長に発光ピークを持つ黄色蛍光体および本発明の蛍光体との組み合わせがある。このような黄色蛍光体としては、特許公報第2927279号に記載の $(\text{Y}, \text{Gd})_2(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ や特開2002-363554に記載の α -サイアロン: Eu を挙げることができる。なかでも Eu を固溶させた $\text{Ca}-\alpha$ -サイアロンが発光輝度が高いのでよい。この構成では、LEDが発する紫外あるいは紫光が蛍光体に照射されると、青、黄の2色の光が発せられ、これらの光が混合されて白色または赤みがかった電球色の照明器具となる。

本発明の画像表示装置は少なくとも励起源と本発明の蛍光体で構成され、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)などがある。本発明の蛍光体は、100～190nmの真空紫外線、190～380nmの紫外線、電子線などの励起で発光することが確認されており、これらの励起源と本発明の蛍光体との組み合わせで、上記のような画像表示装置を構成することができる。

次に本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例1；

原料粉末は、平均粒径0.5 μm 、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、純度99.9%の酸化ランタン粉末、純度99.9%の酸化セリウム粉末を用いた。

組成式 $\text{Ce}_{0.57}\text{La}_{2.43}\text{Si}_9\text{N}_{12}\text{O}_{4.5}$ で示される化合物(表1に原料粉末の混合組成、表2に組成パラメータを示す)を得るべく、窒化ケイ素粉末と酸化ランタン粉末と酸化セリウム粉末とを、各々46.01重量%、43.27重量%、10.72重量%となるように秤量し、ヘキサンを添加したボールミル混合により2時間混合を行った後に、ロータリーエバポレータにより乾燥した。得られた混

合物を、金型を用いて20MPaの圧力を加えて成形し、直径12mm、厚さ5mmの成形体とした。

この成形体を窒化ホウ素製のるつぼに入れて黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を1MPaとし、毎時500℃で1750℃まで昇温し、1750℃で4時間保持して行った。焼成後、得られた焼結体の構成結晶を以下のような手順によって同定した結果、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 相であると判定された。まず、合成した試料をメノウの乳鉢を用いて粉末に粉碎し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートは非特許文献1で報告されているX線回折結果と同じパターンを示し、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 相であると判定された。この粉末に、波長365nmの光を発するランプで照射した結果、青色に発光することを確認した。

この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを蛍光分光光度計を用いて測定した結果、この粉末は371nmに励起スペクトルのピークがあり371nmの紫外光励起による発光スペクトルにおいて、424nmの青色光にピークがある蛍光体であることが分かった(図1)。ピークの発光強度は、1239カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。すなわち、同一条件で測定した本実施例および比較例内でしか比較できない。

電子線励起によるこの粉末の発光特性を、カソードルミネッセンス(CL)検知器を備えたSEMで観察した。この装置は、電子線を照射して発生する可視光を光ファイバーを通して装置の外に設置されたホトマルチプライヤに誘導することにより、電子線で励起して発する光の発光スペクトルを測定できる装置である。この蛍光体は電子線で励起されて430nmの波長の青色発光を示すことが確認された。

実施例2～10；

原料粉末は、実施例1と同じ窒化ケイ素粉末、酸化ランタン粉末、酸化セリウム粉末の他に、純度99.9%の酸化ユーロピウム粉末、純度99.9%の酸化テルビウム粉末、純度99.99%の酸化アルミニウム粉末、純度99.9%の窒化ランタン粉末を用いた。表1、表2に示す組成の他は実施例1と同様の手法で酸窒化物粉末を作成した。合成した粉末を粉碎してX線回折測定を行ったところ、実施例2から8では、すべての組成で $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 相であることが確認された。実施例9と10では、 $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相であることが確認された。さらに、表3の実施例2～10に示すように紫外線で励起されて可視光を

発光する輝度が高い蛍光体を得られた。特に、Ceを添加した物は、優れた青色蛍光体、Tbを添加した物は優れた緑色蛍光体を得られた。

以上の実施例の結果を、表1～表3に纏めて示す。

表1は、実施例の原料粉末の混合組成を示した。

表2は、実施例の原料粉末の設計組成のパラメーターを示した。

表3は、実施例の励起スペクトル・発光スペクトルの波長と強度とを示した。

表1；

	Si ₃ N ₄	La ₂ O ₃	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Al ₂ O ₃	AlN	LaN
実施例1	46.01	43.27	10.72	0	0	0	0	0
実施例2	45.59	42.87	0	0	11.54	0	0	0
実施例3	45.9	43.16	0	10.94	0	0	0	0
実施例4	46.26	53.17	0.57	0	0	0	0	0
実施例5	46.13	48.21	5.66	0	0	0	0	0
実施例6	45.58	26.46	27.96	0	0	0	0	0
実施例7	45.18	10.49	44.33	0	0	0	0	0
実施例8	43.28	40.2	10.62	0	0	0	0	5.9
実施例9	37.81	45.15	11.93	0	0	1.96	3.16	0
実施例10	37.42	44.69	0	0	0	1.94	3.12	0

表2；

	パラメーター					
	a	b	c	d	e	f
実施例1	0.57	2.43	9	0	12	4.5
実施例2	0.57	2.43	9	0	12	4.5
実施例3	0.57	2.43	9	0	12	4.5
実施例4	0.03	2.97	9	0	12	4.5
実施例5	0.3	2.7	9	0	12	4.5
実施例6	1.5	1.5	9	0	12	4.5
実施例7	2.4	0.6	9	0	12	4.5
実施例8	0.533	2.467	8	0	11	4
実施例9	0.6	2.4	7	1	10	5
実施例10	0.6	2.4	7	1	10	5

表 3 ;

	発 光		発 光	
	波長	強度	波長	強度
	nm	任意強度	nm	任意強度
実施例1	424	1239	371	1242
実施例2	542	1124	256	1122
実施例3	501	32	428	33
実施例4	425	809	370	790
実施例5	431	1421	372	1415
実施例6	433	1720	372	1733
実施例7	435	1056	374	1049
実施例8	436	2013	372	2002
実施例9	430	1884	365	1887
実施例10	545	1911	258	1881

次ぎに、本発明の窒化物からなる蛍光体を用いた照明器具について説明する。図3に、照明器具としての白色LEDの概略構造図を示す。発光素子として405nmの紫LED2を用い、本発明の実施例1の蛍光体と、 $\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{1.125}\text{N}_{14.875}$ の組成を持つCa- α -サイアロン：Euの黄色蛍光体とを樹脂層に分散させてLED2上にかぶせた構造とする。導電性端子に電流を流すと、該LED2は405nmの光を発し、この光で青色蛍光体および黄色蛍光体が励起されて青色および黄色の光を発し、黄色および青色が混合されて白色の光を発する照明装置として機能することが分かった。

上記配合とは異なる配合設計によって作製した照明装置を示す。先ず、発光素子として380nmの紫外LEDを用い、本発明の実施例1の蛍光体と、緑色蛍光体（ β -サイアロン：Eu）と、赤色蛍光体（ CaAlSiN_3 ：Eu）を樹脂層に分散させて紫外LED上にかぶせた構造とする。導電性端子に電流を流すと、LEDは380nmの光を発し、この光で赤色蛍光体と緑色蛍光体と青色蛍光体が励起されて赤色と緑色と青色の光を発する。これらの光が混合されて白色の光を発する照明装置として機能することが分かった。

次ぎに、本発明の蛍光体を用いた画像表示装置の設計例について説明する。図4は、画像表示装置としてのプラズマディスプレイパネルの原理的概略図である。本発明の実施例1の青色蛍光体と緑色蛍光体（ Zn_2SiO_4 ：Mn）および赤色蛍光体（ CaAlSiN_3 ：Eu）がそれぞれのセル11、12、13の内面に塗布されている。電極14、15、16、17に通電するとセル中でXe放電により真空紫外線が発生し、これにより蛍光体が励起されて、赤、緑、青の可視光を発し、この光が保護層20、誘電体層19、ガラス基板22を介して外側から観察され、画像表示として機能することが分かった。

以上述べた通り本発明の蛍光体は、電子線を照射すると青色に発光することから、CRTやフィールドエミッションディスプレイ用の蛍光体として機能する。

産業上の利用可能性

本発明によって提供された酸窒化物蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体より高い輝度を示し、励起源に曝された場合の材料劣化や、蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどにおいて好適であり、この種分野における材料設計において大いに利用されることが期待される。

請求の範囲

1. 一般式 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ で示される結晶相を主成分として含有し、これに光学活性元素 (M) を発光中心成分として含有していることを特徴とする酸窒化物蛍光体。
2. 該光学活性元素 (M) が、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる1種または2種以上の元素から成ることを特徴とする、請求項1項に記載の酸窒化物蛍光体。
3. 一般式 $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ (ただし、 $0 < x \leq 4$) で示される結晶相を主成分として含有し、これに光学活性元素 (M) を発光中心成分として含有していることを特徴とする酸窒化物蛍光体。
4. 該光学活性元素 (M) が、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる1種または2種以上の元素から成ることを特徴とする、請求項3項に記載の酸窒化物蛍光体。
5. x を、 $0 < x \leq 2$ に設定した請求項4項に記載の酸窒化物蛍光体。
6. 少なくともCeを含有することを特徴とする請求項1項ないし5項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。
7. 少なくともTbを含有することを特徴とする請求項1項ないし6項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。
8. M、La、Si、Al、N、Oの元素 (ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる1種または2種以上の元素) を含有し、組成式 $\text{M}_a\text{La}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{N}_e\text{O}_f$ (式中、 $a + b = 3$ とする) で示され、次の式
 0. 0 0 0 0 1 $\leq a \leq 2.5$ (i)
 - $4 \leq c \leq 10$ (ii)
 - $0 \leq d \leq 4$ (iii)
 - $7 \leq e \leq 14$ (ix)
 - $2 \leq f \leq 8$ (v)
 以上の条件を全て満たす組成であることを特徴とする酸窒化物蛍光体。
9. d の値を、 $d = 0$ に設定した、請求項8項に記載の酸窒化物蛍光体。

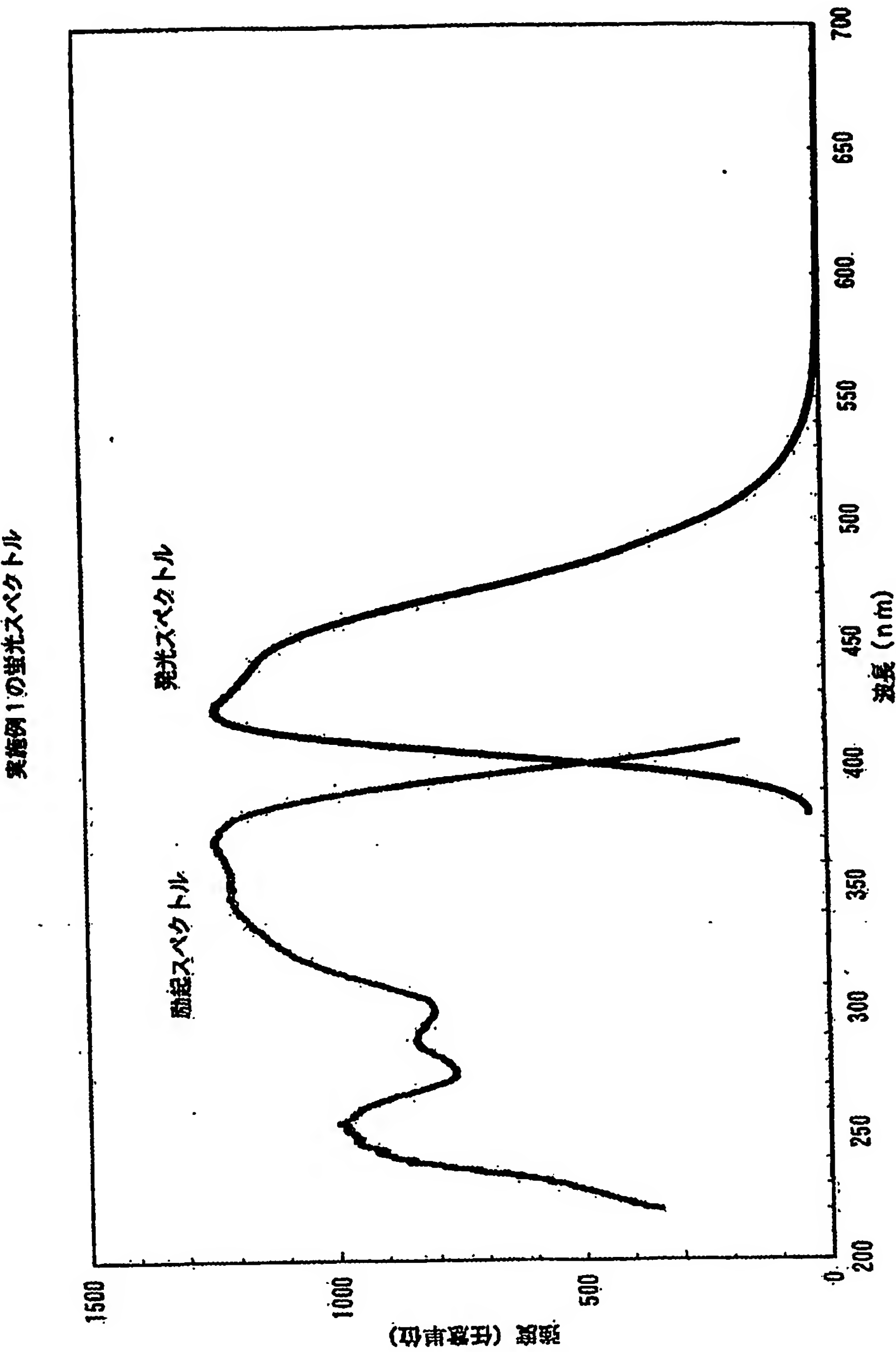
10. c 、 e 、 f の値を、 $c=8$ 、 $e=11$ 、 $f=4$ に設定したことを特徴とした、請求項8項ないし9項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。
11. M 成分として、 Ce を選定したことを特徴とした、請求項8項ないし10項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。
12. M 成分として、 Tb を選定したことを特徴とした、請求項8項ないし10項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。
13. $La_3Si_8N_{11}O_4$ 結晶相あるいは $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ （ただし、 $0 < x \leq 4$ ）結晶相と他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成され、 $La_3Si_8N_{11}O_4$ 結晶相あるいは $La_3Si_{8-x}Al_xN_{11-x}O_{4+x}$ 結晶相の含有量が50質量%以上となるよう設定したことを特徴とする、請求項1項ないし12項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。
14. 発光光源と蛍光体から構成される照明器具において、少なくとも請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の蛍光体を用いることを特徴とする照明器具。
15. 該発光光源が330～420nmの波長の光を発するLEDであることを特徴とする請求項14項に記載の照明器具。
16. 該発光光源が330～420nmの波長の光を発するLEDであり、請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の蛍光体と、330～420nmの励起光により520nm以上570nm以下の波長の光を発する緑色蛍光体と、330～420nmの励起光により570nm以上700nm以下の光を発する赤色蛍光体とを用いることにより、赤、緑、青色の光を混ぜて白色光を発することを特徴とする請求項14項または15項のいずれか1項に記載の照明器具。
17. 該発光光源が330～420nmの波長の光を発するLEDであり、請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の蛍光体と、330～420nmの励起光により550nm以上600nm以下の波長の光を発する黄色蛍光体とを用いることにより、黄色と青色の光を混ぜて白色光を発することを特徴とする請求項14項または15項のいずれか1項に記載の照明器具。
18. 該緑色蛍光体が Eu を固溶させた β -サイアロンであることを特徴とする請求項16項に記載の照明器具。
19. 該赤色蛍光体が Eu を固溶させた $CaAlSiN_3$ であることを特徴とする請求項16項に記載の照明器具。

20. 該黄色蛍光体がEuを固溶させたCa- α サイアロンであることを特徴とする請求項17項に記載の照明器具。

21. 励起源と蛍光体から構成される画像表示装置において、少なくとも請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の蛍光体を用いることを特徴とする画像表示装置。

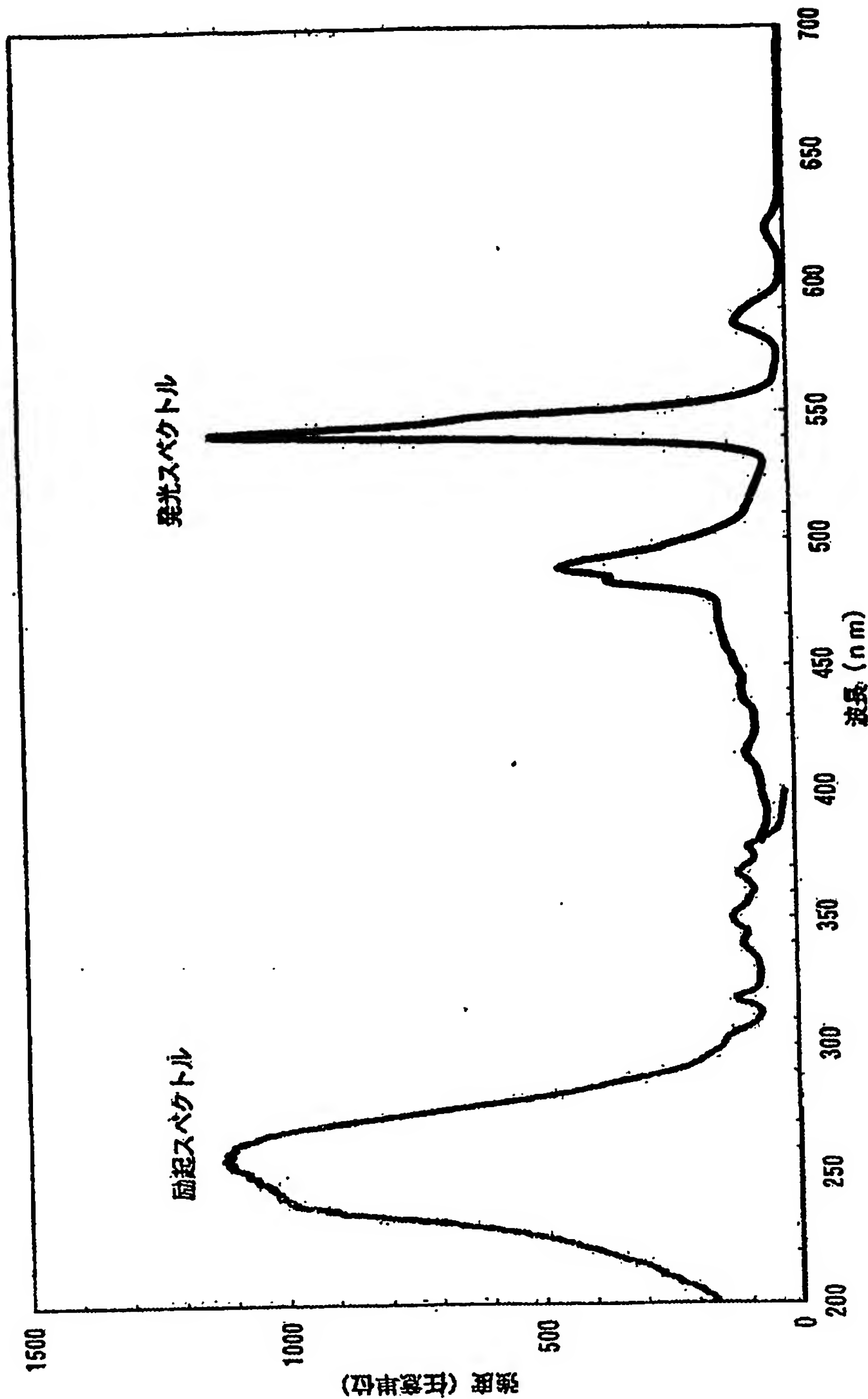
22. 画像表示装置が、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)のいずれかであることを特徴とする請求項21項に記載の画像表示装置。

F i g . 1

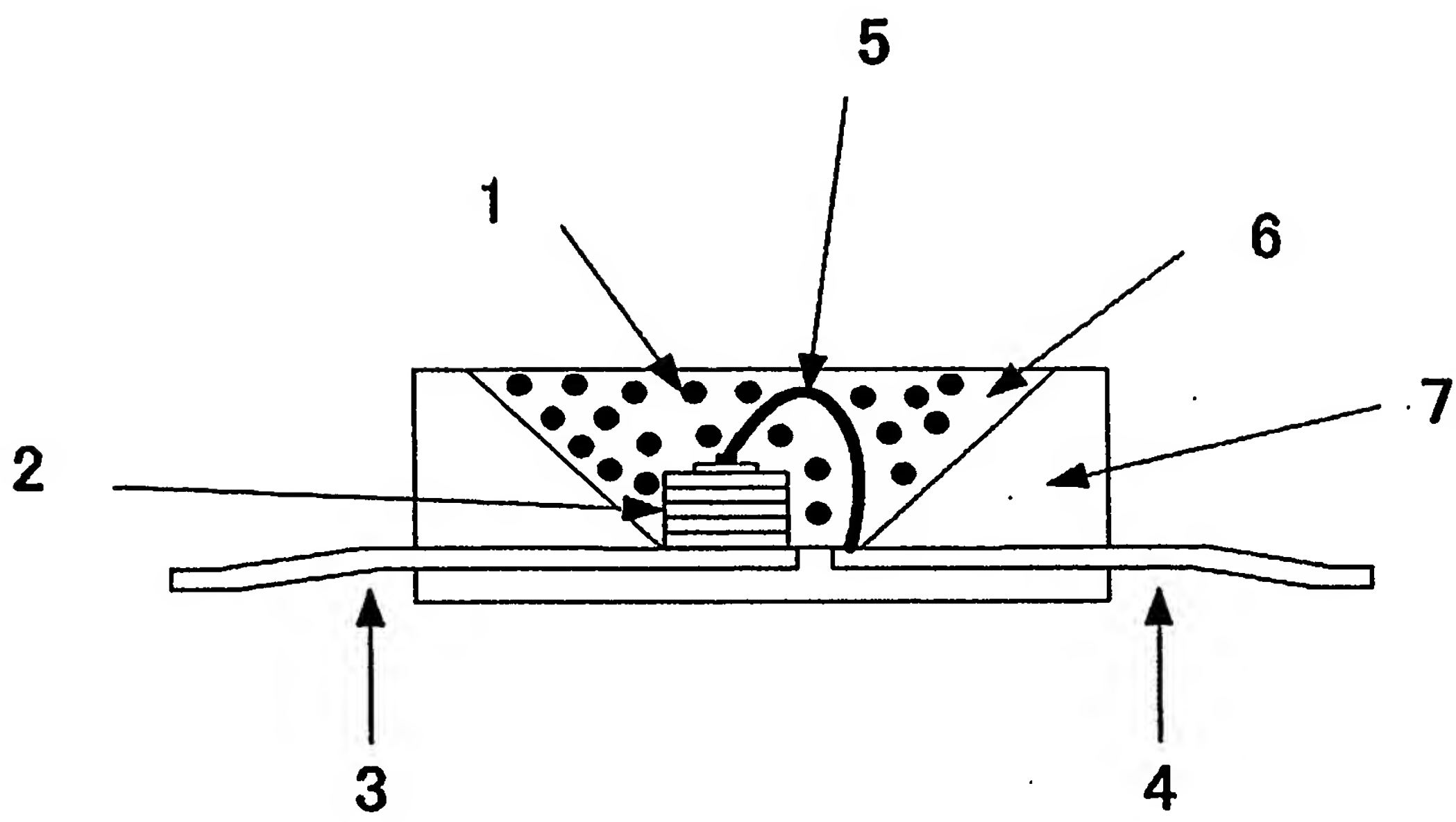


F i g . 2

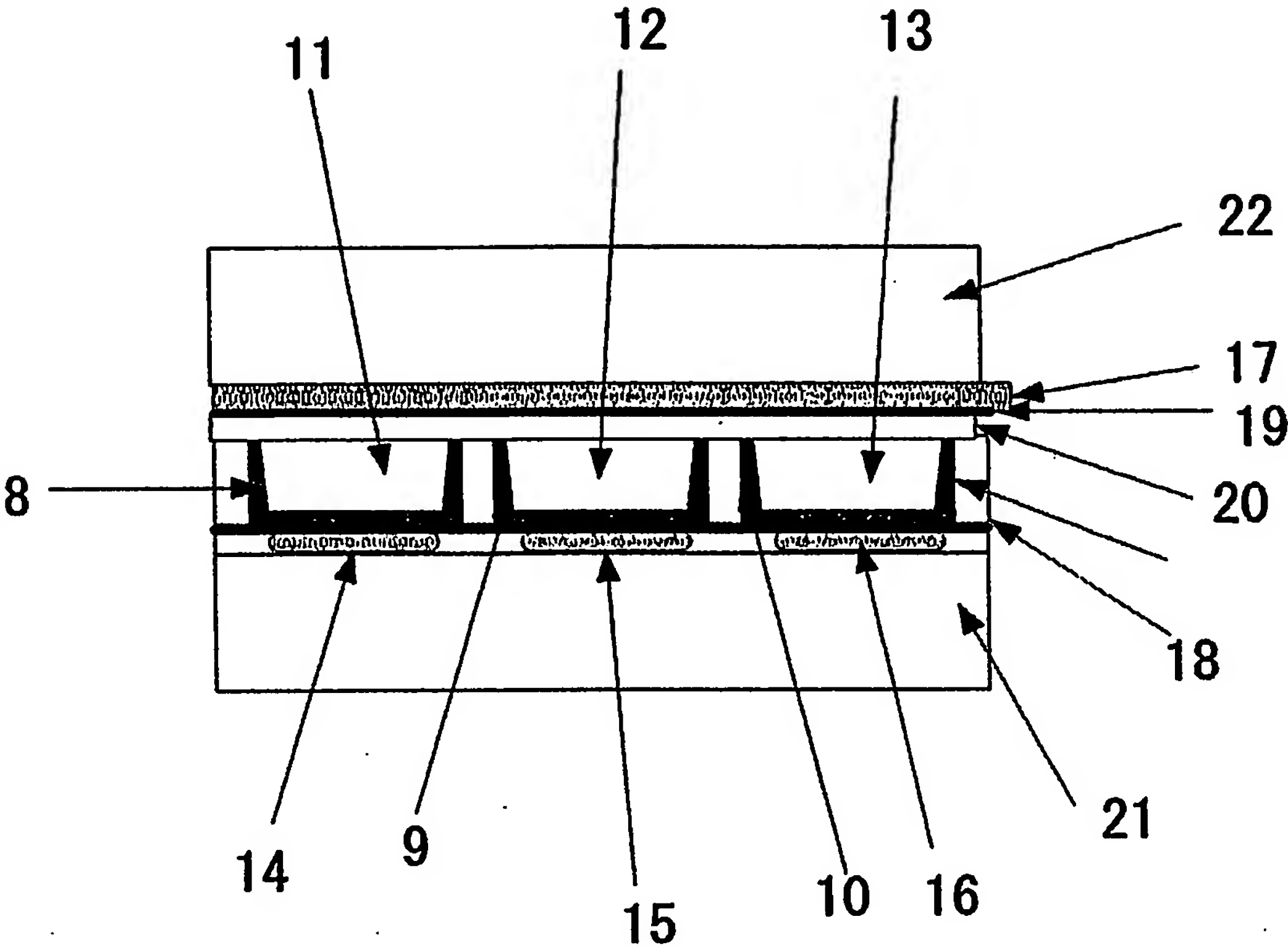
実施例 2 の 蛍 光 ス ペ ク ト ル



F i g . 3



F i g . 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K11/79, H01J1/63

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/79, H01J1/63

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1992 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/52595 A1 (Patent-Treuhand-Gesellschaft fuer Elektrische Gluhlampen mbH.), 20 March, 2003 (20.03.03), & EP 1296383 A2 & JP 2003-203504 A	1-22
X	EP 1296376 A2 (Patent-Treuhand-Gesellschaft fuer Elektrische Gluehlampen mbH.), 26 March, 2003 (06.03.03), & DE 10147040 A1 & US 2003/94893 A1 & JP 2003-206481 A	1-22
X	EP 1278250 A2 (Patent-Treuhand-Gesellschaft fuer Elektrische Gluehlampen mbH.), 22 January, 2003 (22.01.03), & DE 10133352 A1 & US 2003/30368 A1 & JP 2003-124527 A	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 December, 2004 (09.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014765

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 206393 A1 (N.V. Philips' Gloeilampen fabrieken), 30 December, 1986 (30.12.86), & NL 8501600 A & JP 61-283680 A & US 4716336 A	1-22
P,X	EP 1445295 A1 (Ube Industries, Ltd.), 11 August, 2004 (11.08.04), & JP 2004-238505 A & US 2004/155225 A1	1-22
P,X	JP 2004-67837 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 04 March, 2004 (04.03.04), (Family: none)	1-22
P,X	JP 2004-186278 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), (Family: none)	1-22
E,X	JP 2004-300247 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 October, 2004 (28.10.04), (Family: none)	1-22
E,X	JP 2004-277663 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 07 October, 2004 (07.10.04), (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/79, H01J1/63

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/79, H01J1/63

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1992年

日本国公開実用新案公報 1971-1992年

日本国登録実用新案公報 1994-1996年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 2003/52595 A1 (Patent-Treuhand-Gesellschaft fuer Elektrische Gluhlampen mbH) 2003.03.20 & EP 1296383 A2 & JP 2003-203504 A	1-22
X	EP 1296376 A2 (Patent-Treuhand-Gesellschaft fuer Elektrische Gluehlampen mbH) 2003.03.26 & DE.10147040 A1 & US 2003/94893 A1 & JP 2003-206481 A	1-22
X	EP 1278250 A2 (Patent-Treuhand-Gesellschaft fuer Elektrische Gluehlampen mbH) 2003.01.22	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.12.2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田村 聖子

4V

9051

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& DE 10133352 A1 & US 2003/30368 A1 & JP 2003-124527 A	
X	EP 206393 A1(N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken)1986.12.30 & NL 8501600 A & JP 61-283680 A & US 4716336 A	1-22
PX	EP 1445295 A1(Ube Industries, Ltd.)2004.08.11 & JP 2004-238505 A & US 2004/155225 A1	1-22
PX	JP 2004-67837 A(株式会社豊田中央研究所)2004.03.04 (ファミリーなし)	1-22
PX	JP 2004-186278 A(豊田合成株式会社)2004.07.02 (ファミリーなし)	1-22
EX	JP 2004-300247 A(三菱化学株式会社)2004.10.28 (ファミリーなし)	1-22
EX	JP 2004-277663 A(独立行政法人物質・材料研究機構)2004.10.07 (ファミリーなし)	1-22